

DERWENT-ACC-NO: 1996-493685

DERWENT-WEEK: 200241

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Chemical dissolution processing liq. for iron@-nickel@ alloy - comprises acid soln., including hydrogen peroxide, hydrogen ammonium fluoride and sulphuric acid, and stabiliser composed of e.g. sulphanilic acid

INVENTOR: ABE, R; HASHIMOTO, S ; KATO, Y ; OHHASHI, E

PATENT-ASSIGNEE: NE CHEMCAT KK[NECHN] , NIPPON PEROXIDE CO LTD[NIPX], NE CHEMCAT CORP[NECHN]

PRIORITY-DATA: 1995JP-0083444 (March 16, 1995) , 1996SG-0010626 (September 13, 1996)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|----------------------|-----------------|----------|-------|-------------|
| <u>JP 08253880 A</u> | October 1, 1996 | N/A | 005 | C23F 001/28 |
| JP 3291512 B2 | June 10, 2002 | N/A | 006 | C23F 001/28 |
| SG 63664 A1 | March 30, 1999 | N/A | 000 | C23F 001/28 |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|--------------|-----------------|----------------|--------------------|
| JP 08253880A | N/A | 1995JP-0083444 | March 16, 1995 |
| JP 3291512B2 | N/A | 1995JP-0083444 | March 16, 1995 |
| JP 3291512B2 | Previous Publ. | JP 8253880 | N/A |
| SG 63664A1 | N/A | 1996SG-0010626 | September 13, 1996 |

INT-CL (IPC): C23F001/28, C23F003/03

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08253880A

BASIC-ABSTRACT:

A processing liq. includes an acid soln. including a hydrogen peroxide, hydrogen ammonium fluoride, and sulphuric acid, and a stabiliser composed of a sulphanilic acid and/or sulphanilamide.

ADVANTAGE - The generation of unevenness and corrosion can be prevented.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/2

TITLE-TERMS: CHEMICAL DISSOLVE PROCESS LIQUID IRON@ NICKEL@ ALLOY COMPRISE ACID SOLUTION HYDROGEN PEROXIDE HYDROGEN AMMONIUM FLUORIDE SULPHURIC ACID STABILISED COMPOSE SULPHANILIC ACID

DERWENT-CLASS: M14

CPI-CODES: M14-A03;

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-253880

(43)公開日 平成8年(1996)10月1日

(51)Int.Cl.⁶

C 23 F 1/28

識別記号

序内整理番号

F I

C 23 F 1/28

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全5頁)

(21)出願番号

特願平7-83444

(22)出願日

平成7年(1995)3月16日

(71)出願人 000229586

日本バーオキサイド株式会社
東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

(71)出願人 000228198

エヌ・イーケムキャット株式会社
東京都港区浜松町2丁目4番1号

(72)発明者 阿部 律雄

福島県郡山市谷島町2-54 日本バーオキ
サイド株式会社郡山工場内

(72)発明者 橋本 新平

福島県郡山市谷島町2-54 日本バーオキ
サイド株式会社郡山工場内

(74)代理人 弁理士 岡▲崎▼ 秀雄

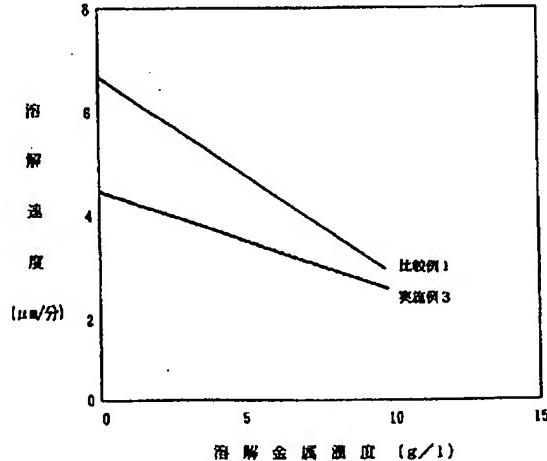
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鉄ニッケル合金の化学的溶解処理液

(57)【要約】

【目的】 浴組成の管理が容易で、しかも有効成分の補充を行わなくても処理能力の大きい鉄ニッケル合金の化学的溶解処理液を提供する。また、処理後の鉄ニッケル合金表面にムラや孔食が発生せず良好な仕上がりが得られる鉄ニッケル合金の化学的溶解処理液を提供する。

【構成】 過酸化水素、フッ化水素アンモニウム、及び硫酸を含有する酸性溶液と、安定剤と、場合により脂肪族アミンとを含有する鉄ニッケル合金の化学的溶解処理液である。安定剤は、スルファル酸及び/又はスルファンニアミド、あるいはサリチル酸、安息香酸、ベンズアルデヒド、及びベンゼンスルホン酸からなる群から選ばれた少なくとも1種である。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 過酸化水素、フッ化水素アンモニウム、及び硫酸を含有する酸性溶液と、スルファニル酸及び／又はスルファニルアミドからなる安定剤とを含有することを特徴とする鉄ニッケル合金の化学的溶解処理液。

【請求項2】 過酸化水素、フッ化水素アンモニウム、及び硫酸を含有する酸性溶液と、スルファニル酸及び／又はスルファニルアミドからなる安定剤と、脂肪族アミンとを含有することを特徴とする鉄ニッケル合金の化学的溶解処理液。

【請求項3】 過酸化水素、フッ化水素アンモニウム、及び硫酸を含有する酸性溶液と、サリチル酸、安息香酸、ベンズアルデヒド、及びベンゼンスルホン酸からなる群から選ばれた少なくとも1種の安定剤と、脂肪族アミンとを含有することを特徴とする鉄ニッケル合金の化学的溶解処理液。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項に記載の鉄ニッケル合金の化学的溶解処理液であって、更に脂肪族アルコール及び／又は硫酸アンモニウムを含有する前記溶解処理液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、浴組成の管理が容易で高品質の仕上がりが得られる鉄ニッケル合金の化学的溶解処理液に関する。

【0002】

【従来の技術】 鉄ニッケル合金は集積回路等の電子部品の材料として利用されているが、素材から製品への加工の段階において、プレスや切断などによりバリやスケール等が発生する。これらは、その後のメッキ工程等に悪影響を与えるため、一般的には化学的な手段で溶解処理される。鉄ニッケル合金の化学的溶解処理液として、氷酢酸-硝酸-塩酸浴、硝酸-フッ酸浴などが用いられてきたが、これらの溶解処理液は、処理時に有毒なNO_xガス、塩化水素ガス、フッ化水素ガス等を発生するため、環境面及び安全衛生面において好ましくなく、過酸化水素を酸化剤として用いる溶解処理液に代替されてきている。

【0003】 過酸化水素を用いる溶解処理液としては、過酸化水素-塩酸（特開昭54-100940号公報）、過酸化水素-フッ酸-硝酸（特開昭51-91839号公報）、過酸化水素-シュウ酸-硫酸、過酸化水素-フッ化水素アンモニウム（特公昭59-2748号公報）、過酸化水素-フッ化水素アンモニウム-硫酸などが知られているが、現在、最も広く使用されているものは、過酸化水素、フッ化水素アンモニウム及び硫酸を基本成分とするものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、この溶解処理液は、鉄ニッケル合金に対して同一浴で長時間

2

使用すると、溶解金属濃度が増加するにつれて、（1）鉄ニッケル合金の溶解速度が極端に低下する、（2）過酸化水素の安定性が著しく低下する等の欠点があるため、鉄ニッケル合金溶解処理能力（以下、「処理能力」という。）の小さいものである（図1及び図2参照）。これらの欠点を補うために、有効成分の補充を頻繁に行って、浴の組成があまり変動しないように管理する方法が提案されているが、補充による浴組成の管理は大変面倒であり、また処理装置も大掛かりになる。そのため、浴組成の管理が不要で、しかも処理能力の大きい溶解処理液が求められている。

【0005】 本発明の目的の一つは、浴組成の管理が容易で、しかも有効成分の補充を行わなくても処理能力の大きい鉄ニッケル合金の化学的溶解処理液を提供することにあり、もう一つの目的は、処理後の鉄ニッケル合金表面にムラや孔食が発生せず良好な仕上がりが得られる鉄ニッケル合金の化学的溶解処理液を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、過酸化水素、フッ化水素アンモニウム、及び硫酸を基本成分とする溶解処理液において、ある特定の化合物を添加することによって、処理能力及び過酸化水素の安定性が改善されると共に鉄ニッケル合金表面でのムラや孔食の発生が防止されて、前記目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明は、過酸化水素、フッ化水素アンモニウム、及び硫酸を含有する酸性溶液と、スルファニル酸及び／又はスルファニルアミドからなる安定剤とを含有することを特徴とする鉄ニッケル合金の化学的溶解処理液である。

【0008】 本発明は、過酸化水素、フッ化水素アンモニウム、及び硫酸を含有する酸性溶液と、スルファニル酸及び／又はスルファニルアミドからなる安定剤と、脂肪族アミンとを含有することを特徴とする鉄ニッケル合金の化学的溶解処理液である。

【0009】 本発明は、過酸化水素、フッ化水素アンモニウム、及び硫酸を含有する酸性溶液と、サリチル酸、安息香酸、ベンズアルデヒド、及びベンゼンスルホン酸からなる群から選ばれた少なくとも1種の安定剤と、脂肪族アミンとを含有することを特徴とする鉄ニッケル合金の化学的溶解処理液である。

【0010】 本発明は、前記それぞれの鉄ニッケル合金の化学的溶解処理液であって、更に脂肪族アルコール及び／又は硫酸アンモニウムを含有する溶解処理液である。

【0011】 本発明の溶解処理液の適用対象は、鉄ニッケル合金であり、特に、42アロイ（鉄58%、ニッケル42%）である。

【0012】 本発明における酸性溶液は過酸化水素、フ

3

ッ化水素アンモニウム、及び硫酸を含有するものであり、過酸化水素は50～150g/l（グラム/リットル）、フッ化水素アンモニウムは30～60g/l、硫酸は0.5～10g/lの範囲が処理能力の点から好ましい。

【0013】安定剤は、スルファニル酸及び／又はスルファニルアミドであるか、あるいはサリチル酸、安息香酸、ベンズアルデヒド、及びベンゼンスルフォン酸からなる群から選ばれた少なくとも1種であり、後者の場合には、孔食の発生を防止するため、脂肪族アミンを必ず併用する必要があり、前者の場合にも同様に、脂肪族アミンを併用するのが好ましい。過酸化水素の分解を有効に防止するためには、安定剤はそれぞれ1～10g/l使用するのが好ましい。脂肪族アミンは孔食の発生を防止し表面状態の仕上りを改善しうるので併用するのが好ましく、例としては、アルキル基の炭素数が1～15のモノ、又はトリアルキルアミンを挙げることができ、特に、ジエチルアミン、n-ブチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ジイソプロピルアミンなどが好適である。その添加量は、1～20g/lが好ましい。

【0014】更に、脂肪族アルコール及び／又は硫酸アンモニウム、特に脂肪族アルコール及び硫酸アンモニウムを添加すると、より均一で良好な表面状態が得られるので好ましい。脂肪族アルコールとしては、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等であり、その添加量は、0.2～10g/lが好ましい。硫酸アンモニウムの添加量は、1～10g/lが好ましい。

【0015】本発明において、その処理温度は好ましくは10～60℃、特に好ましくは20～50℃であり、処理時間は好ましくは10秒～10分、特に好ましくは20秒～5分である。

【0016】

【発明の効果】本発明において、スルファニル酸及び／又はスルファニルアミド、あるいはサリチル酸、安息香酸、ベンズアルデヒド、及びベンゼンスルホン酸は、主に過酸化水素の安定剤として作用し、脂肪族アミンは、表面状態の仕上りの良し悪し、主に、孔食の発生防止剤として作用する。過酸化水素、フッ化水素アンモニウム、及び硫酸を含有する酸性溶液に、スルファニル酸及び／又はスルファニルアミド、あるいはサリチル酸、ベンズアルデヒド、及びベンゼンスルホン酸の中の少なくとも1種の化合物と脂肪族アミンとを併用すると、溶解金属濃度の低い初期の段階においては、鉄ニッケル合金の溶解速度が抑制され、また溶解金属濃度が高くなっ

4

た時点においては、逆に溶解速度の低下が抑制され、処理期間中の溶解速度の変動が小さく、最初から最後まで平均して均一な処理が行える。

【0017】すなわち、本発明の溶解処理液は、浴組成の管理が容易であり、有効成分の補充を行わなくても、処理能力が大きく、しかも、処理後の鉄ニッケル合金表面にムラや孔食が発生せず良好な仕上がりを得ることができる。また、溶解速度の変動が小さく、且つ過酸化水素の安定性も良いので、常に均一な処理が行える。更に、使用途中の液を翌日に持越して使用しても良好な仕上りの鉄ニッケル合金表面を得ることができる。更にまた、鉄ニッケル合金の溶解時においてもミストの発生がほとんど無く、作業環境も良好である。

【0018】

【実施例】以下に、実施例をもって本発明を説明する。

実施例1～8、及び比較例1～2

過酸化水素85g/l、フッ化水素アンモニウム4.2.5g/l、及び硫酸2.5g/lの組成を有する酸性水溶液に、表1に示す各種の化合物を所定量添加して溶解処理液を調製した。これらの溶解処理液を用いて、4.2アロイ材リードフレーム（厚さ0.3mm）を40℃で処理し、下記①～③の時点における溶解速度、過酸化水素残存率、及び金属表面状態をそれぞれ測定した。その結果を表1に示す。また、実施例3と比較例1についての溶解金属濃度による溶解速度の変化を図1に示し、それらの溶解金属濃度による過酸化水素残存率の変化を図2に示す。

① 初浴（金属濃度0g/l）

② 4.2アロイ材リードフレームを金属濃度10g/lまで溶解した時点

③ 4.2アロイ材リードフレームを金属濃度10g/lまで溶解し、そのものを50℃で24時間放置した時点なお、溶解速度は、4.2アロイ材リードフレームを溶解処理液に浸漬（微攪拌）させた時の重量減から厚さ減少速度（μm/分）で求めた。過酸化水素残存率は、4.2アロイ材リードフレームを10g/l（図2の場合には各所定量）溶解した後、その溶解処理液を50℃で24時間放置し、その放置前後の過酸化水素の濃度から算出した。また、金属表面状態は、目視によって判定した。

40 表面状態の判定基準；

○：均一良好で孔食の発生無し

△：部分的にムラあり

×：ムラ大又は孔食の発生あり

【0019】

【表1】

| | | 添 加 化 合 物 | 溶 解 速 度 (40 °C) (μm/分) | | | 過酸化 水素の ③の残 存率 (%) | 金 屬 表 面 状 態 | | |
|-------------|---|--|---------------------------|--------------|-----|-----------------------------|----------------|-----|-------|
| | | | 種 類 | 添加量 (g/l) | ① | ② | ③ | | |
| | | | | | | | | | |
| 比 較 例 | 1 | | | | 6.7 | 3.0 | 0.9 | 30 | △ X X |
| | 2 | n-ブチルアミン | 5 | 4.8 | 0.5 | | | 0 | ○ △ |
| 実 施 例 | 1 | スルファニル酸 | 2.5 | 5.1 | 1.5 | 1.3 | 90 | △ △ | |
| | 2 | スルファニルアミド | 2.5 | 7.0 | 4.2 | 2.4 | 92 | △ △ | △ |
| | 3 | スルファニル酸 n-ブチルアミン | 2.5 5 | 4.5 | 2.3 | 2.0 | 91 | ○ ○ | △ |
| | 4 | 安息香酸 ジイソプロピルアミン | 2.5 10 | 5.3 | 2.5 | 2.1 | 86 | ○ ○ | △ |
| | 5 | スルファニル酸 n-ブチルアミン ジエチレングリコール 硫酸アンモニウム | 2.5 5 1 2.5 | 4.4 | 2.2 | 2.0 | 81 | ○ ○ | ○ |
| | 6 | スルファニルアミド n-ブチルアミン エタノール 硫酸アンモニウム | 2.5 5 5 5 | 6.0 | 3.5 | 1.8 | 94 | ○ ○ | ○ |
| | 7 | サリチル酸 ベンズアルデヒド n-ブチルアミン エタノール 硫酸アンモニウム | 1 1 7.5 4 5 | 4.4 | 2.3 | 2.1 | 80 | ○ ○ | ○ |
| | 8 | ベンゼンスルホン酸 n-ブチルアミン ジエチレングリコール 硫酸アンモニウム | 5 10 5 5 | 5.0 | 2.4 | 2.0 | 76 | ○ ○ | ○ |

【0020】実施例9、及び比較例3

過酸化水素100 g/l、ブッ化水素アンモニウム50 g/l、及び硫酸2.5 g/lの組成を有する酸性水溶液に、表2に示す各種の化合物を所定量添加して溶解処理液を調製した。これらの溶解処理液を用いて、42アロイ材リードフレームを30°Cで処理し、前記①～③の*

* 時点における溶解速度、過酸化水素残存率、及び金属表面状態を実施例1と同様に測定した。その結果を表2に示す。

【0021】

【表2】

| | | 添 加 化 合 物 | 溶 解 速 度 (30 °C) (μm/分) | | | 過酸化 水素の ③の残 存率 (%) | 金 屬 表 面 状 態 | | |
|-------------|---|---|---------------------------|--------------|-----|-----------------------------|----------------|-----|-------|
| | | | 種 類 | 添加量 (g/l) | ① | ② | ③ | | |
| | | | | | | | | | |
| 比 較 例 | 3 | | | | 5.5 | 3.1 | 1.1 | 31 | △ X X |
| | 9 | スルファニル酸 ジイソプロピルアミン ジエチレングリコール 硫酸アンモニウム | 2.5 5 1 2.5 | 4.3 | 3.1 | 3.3 | 92 | ○ ○ | ○ |

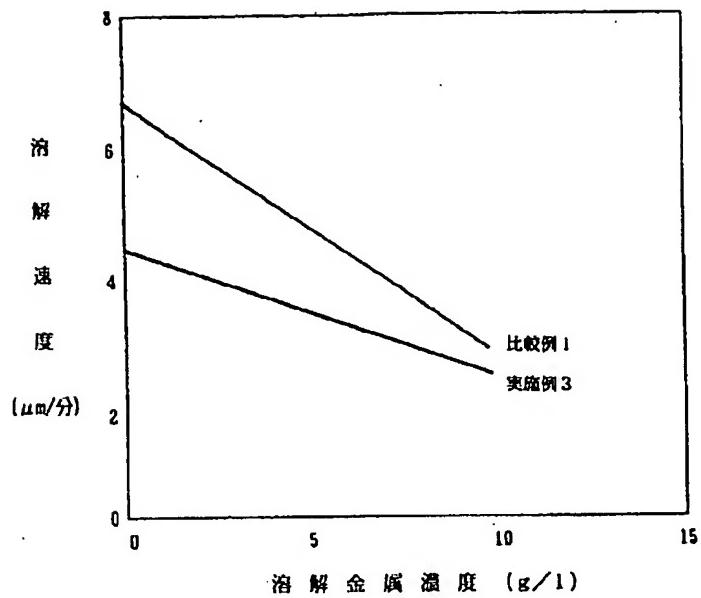
【図面の簡単な説明】

【図1】溶解金属濃度と溶解速度との関係を示すグラフである。

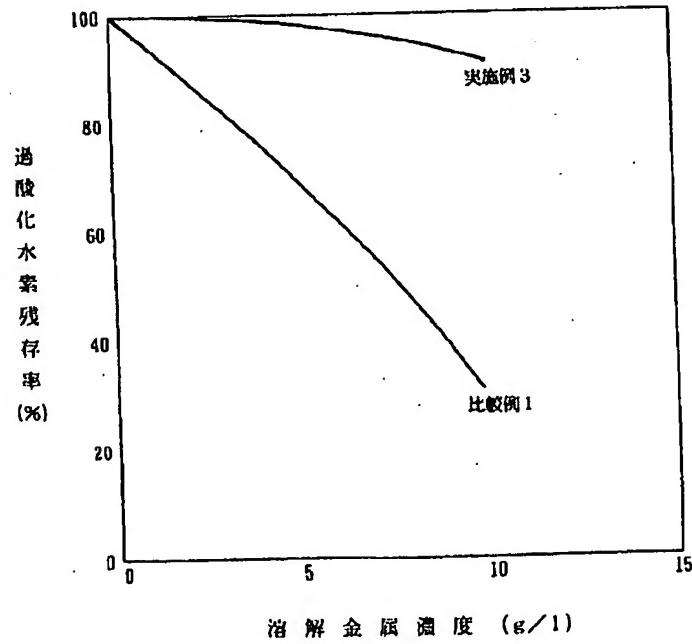
※ 【図2】溶解金属濃度と過酸化水素残存率との関係を示すグラフである。

※

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 大橋 英子
福島県郡山市谷島町2-54 日本バーオキ
サイド株式会社郡山工場内

(72)発明者 加藤 保夫
千葉県松戸市高塚新田512-8